



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

Sellutehtaasta biojalostamoksi: mustalipeän käyttömahdollisuudet

Arttu Rissanen

PROSESSITEKNIikka

Kandidaatintyö

Lokakuu 2020

TIIVISTELMÄ

Sellutehtaasta biojalostamoksi: mustalipeän käyttömahdollisuudet

Arttu Rissanen

Oulun yliopisto, Prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

Työn ohjaaja(t) yliopistolla: Juha Ahola

Tässä kandidaatintyössä esitellään mustalipeän vaihtoehtoisia käyttömahdollisuuksia, sekä vertaillaan niitä keskenään. Työssä käydään aluksi läpi mustalipeän ominaisuudet, sen yleisimmät käyttötavat nykyään, sekä näiden käyttötapojen ongelmat. Mustalipeän vaihtoehtoisista käyttömahdollisuuksista keskitytään varsinkin mustalipeän kaasutuksen sekä hydrotermisen nesteyttämisen esittelyyn. Työssä käytettiin lähteinä pääasiassa englanninkielisiä internetjulkaisuja. Työssä oli tavoitteena myös kääntää tietoa mustalipeän käyttötavoista suomen kielelle. Työssä arvioitiin, että mustalipeän kaasutus moottoripolttoaineiksi olisi tällä hetkellä yksi kannattavimmista mustalipeän vaihtoehtoisista käyttötavoista talouden sekä ympäristön kannalta. Nykyään käytössä olevien soodakattiloiden vanhentuessa, mustalipeän kaasutuksella ja hydrotermisellä nesteyttämällä on hyvät mahdollisuudet päästä kaupalliseen toteutukseen.

SISÄLLYSLUETTELO

1 Johdanto	5
2 Mustalipeän synty ja koostumus	6
3 Mustalipeän käyttö nykyään ja sen ongelmat	8
3.1 Käyttö sellutehtaalla.....	8
3.2 Talteen otettavat yhdisteet.....	9
4 Mustalipeän muut käyttömahdollisuudet	11
4.1 Mustalipeän kaasutus	11
4.2 Mustalipeän hydroterminen nesteyttäminen	15
4.3 Muita mustalipeän käyttötapoja	17
5 Mustalipeän käyttötapojen arviointi.....	19
6 Yhteenveto	22
LÄHDELUETTELO	23

MERKINNÄT JA LYHENTEET

Ad/t	ilmakuivattonni
BLG	mustalipeän kaasutus
BLGCC	mustalipeän kaasutus kombivoimalaitoksella
BLGMF	mustalipeän kaasutus moottoripolttoainetuotannossa
BTEX	bentseeni, tolueni, etyylibentseeni ja xyleeni yhdisteet
DME	dimetyylieetteri
HTL	hydroterminen nesteyttäminen
LGE	energiavastaavuus per bensiinilitra
MPa	megapascal
NO _x	typen oksidit

1 JOHDANTO

Ilmastonlämpenemisen hidastamiseksi ihmiskunnan on keksittävä vaihtoehtoisia energiantuotantotapoja. Fossiilisten polttoaineiden korvaaminen uusiutuvilla energianlähteillä on yksi suurimmista tulevaisuuden haasteista. Mustalipeää käytetään nykyaikana pääasiassa polttoaineena sellutehtailla, mutta sillä on kuitenkin paljon muita käyttömahdollisuuksia. Mustalipeän energiatehokkaammasta käytöstä olisi paljon hyötyä tulevaisuudessa siirtyessämme kohti yhä energiatehokkaampaa teollisuutta.

Valitsin työn aiheen koska selluteollisuudessa on vielä paljon tutkittavaa. Mustalipeän mahdollisuuksien ymmärtäminen ja tutkiminen on yksi mahdollinen tie kohti fossiilivapaata maailmaa. Mustalipeässä on suuri määrä hyödyntämätöntä potentiaalia. Työssä esitellään ensin mustalipeä energianlähteenä, sekä sen yleisimmät käyttötavat nykyään. Tutkin työssäni vaihtoehtoisia mustalipeän käyttötapoja. Keskityn pääasiassa kahteen lupaavimpaan prosessiin, mutta käyn läpi lyhyesti myös muita käyttötapoja.

2 MUSTALIPEÄN SYNTY JA KOOSTUMUS

Mustalipeä on sulfaattisellun valmistuksessa syntyvä sivutuote. Mustalipeä syntyy sellun keitossa keittokemikaalien kuten valkolipeän vaikuttaessa puuhun. Tällöin puussa olevat orgaaniset yhdisteet liukenevat keittonesteeseen, ja mustalipeää syntyy. Mustalipeä ja muut keittokemikaalit erotetaan sellusta pesemällä massaa useassa vaiheessa. Pesussa erotettua mustalipeää kutsutaan laihamustalipeäksi. Laihamustalipeän kuiva-ainepitoisuus on noin 15–18 %. Kun laihamustalipeästä haihdutetaan vettä haihduttamalla, syntyy vahvamustalipeää. Tällöin kuiva-ainepitoisuus nousee yli 75 prosenttiin. (KnowPulp 2001)

Mustalipeä on mustaa, viskoosia nestettä, joka sisältää orgaanisia sekä epäorgaanisia aineita. Mustalipeä on saanut nimensä mustasta väristään. Se sisältää noin puolet puun kuiva-aineesta ja lähes koko keittoon lisätyn kemikaalimäärän. Siksi se onkin tärkeää kierrättää tehokkaasti, jotta keittokemikaalit eivät menisi hukkaan. Mustalipeän kuiva-aineesta noin 2/3 on orgaanista ainesta ja loput 1/3 epäorgaanista. Tärkeimmät orgaaniset yhdisteet ovat ligniini, hiilihydraatit ja uuteaineet (Taulukko 1). Mustalipeän koostumukseen vaikuttaa monta tekijää, kuten keittimen keitinolosuhteet, valkolipeän koostumus, sekä käytetyn puun laatu. Mustalipeän kuiva-ainemäärään vaikuttaa eniten kuidun kovuus, sekä syötetyn alkalien määrä. Alkaliannoksen noustessa mustalipeän epäorgaanisen osan määrä kasvaa. Vahvamustalipeä on huoneenlämmössä kiinteää. Siksi sitä täytyykin lämmittää noin sataan celsiusasteeseen, jotta se saadaan juokseväksi varastointia ja pumppausta varten. Mustalipeän kuiva-aineista noin 30 prosenttia on tuhkaa, joka aiheuttaa haasteita sen polttamisessa. (KnowPulp 2001, Leppänen ja Haaga 2015, Lappalainen et al. 2020)

Taulukko 1. Koivumustalipeän koostumus. (Knowpulp 2001)

Orgaaniset yhdisteet (suluissa alkuperäinen) Sisältävät sitoutuneen natriumin ja rikin	Prosenttia kuiva-aineesta, %
	Yhteensä 78 %
Ligniini	37,5
Sakkariinihapot (hemiselluloosat)	22,6
Alifaattiset hapot (ligniini, hiilihydraatit)	14,6
Rasva- ja hartsihapot (uuteaineet)	0,5
Polysakkaridit (selluloosa ja hemiselluloosa)	3,0
Epäorgaaniset yhdisteet	Yhteensä 22 %
NaOH	2,4
NaHS	3,6
Na ₂ CO ₃ ja K ₂ CO ₃	9,2
Na ₂ SO ₄	4,8
Na ₂ S ₂ O ja Na ₂ S	0,5
NaCl	0,5
Muut aineet (Si, Ca, Mn, Mg, jne.)	0,2

3 MUSTALIPEÄN KÄYTTÖ NYKYÄÄN JASEN ONGELMAT

3.1 Käyttö sellutehtaalla

Mustalipeän pääasiallinen käyttö on polttoaineena soodakattilassa. Mustalipeän poltosta saatavalla lämmöllä sellutehtaan ovat päässeet hyvin omavaraisiksi. Mustalipeän polttamisessa syntyvät kaasut ohjataan kaasuturbiiniin, jonka avulla luodaan sähköä. Polttamalla siitä saadaan myös keitossa käytettäviä kemikaaleja talteen. Mustalipeän sisältämä rikki pelkistetään soodakattilassa natriumsulfidiksi. Soodakattilan alaosassa sijaitsevista sulakouruista ulos valuva kemikaalisula sisältää natriumsulfidia, natriumkarbonaattia ja natriumsulfaattia. (KnowPulp 2001)

Ennen kuin mustalipeä poltetaan soodakattilassa, siitä täytyy poistaa vettä haihduttamalla. Haihduttamo mahdollistaa soodakattilaan syötettävän polttolipeän korkean kuiva-ainepitoisuuden. Jotta soodakattila toimisi tehokkaasti ja ilman häiriöitä, on mustalipeän kuiva-ainepitoisuus pidettävä mahdollisimman korkeana ja tasaisena. Pesusta tulleen laihamustalipeän kuiva-ainepitoisuus on noin 15–16 %. Yleisimmin käytetyissä haihduttamotyypeissä, monivaihehaihduttamoissa, on tavallisesti 5–7 prosessivaihetta. Nämä vaiheet läpikäytyään mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on noussut 80–85 prosenttiin. Mustalipeän kuivattaminen vaatii energiaa, ja se voi viedä 20–30 % sellutehtaan lämpöenergiasta. Tämä energia on säästettävissä esimerkiksi mustalipeän hydrotermisessä nesteyttämisessä, jota käsitellään myöhemmin. Vedenpoiston lisäksi haihduttamalla erotellaan keitossa syntyvien sivuvirtojen kemikaaleja toisistaan. Näistä merkittävimmät ovat metanoli, tärpätti ja suopa. (KnowPulp 2001, Ong et al. 2018)

Seuraava vaihe sellutehtaan kemikaalikierrrossa on kaustisointi. Kaustistamalla muutetaan mustalipeän polttamisessa syntyvää natriumkarbonaattia sulfaattikeitossa käytettäväksi natriumhydroksidiksi eli valkolipeäksi. Kun soodakattilan sulakouruista valuva sula liuotetaan laihavalkolipeään, syntyy viherlipeää. Viherlipeää jatkokäsitellään, poistamalla siitä sakkaa ja tasoittamalla sen virtaukset, tiheys ja lämpötila. Sakka pestään, ja siitä otetaan natrium talteen. Viherlipeä pumpataan sammuttimeen, johon lisätään myös poltettu kalkki. Poltettu kalkki sammuu viherlipeässä olevaan veteen. Sammutettu kalkki

reagoi viherlipeän natriumkarbonaatin kanssa, muodostaen valkolipeää. Lopuksi keitossa käytettävä valkolipeä erotetaan ja meesa pestään. (KnowPulp 2001) Ilman tätä uudelleenkäyttökiertoa, sellunkeittoprosessi olisi talouden sekä ympäristön kannalta mahdoton (Kansainvälinen energiajärjestö 2007).

Mustalipeän sisältämä suuri määrä tuhkaa aiheuttaa haasteita sen polttamisessa. Soodakattilan tulipesässä osa tuhokayhdisteistä höyrystyvät savukaasuiksi, ja kulkeutuvat ylöspäin lämmönsiirtoalueelle. Lämmönsiirtoalueella savukaasut tiivistyvät pienhiukkasiksi, jotka saattavat kerääntyä lämmönsiirtopinnoille. Hiukkaset laskevat soodakattilan lämmönsiirtotehokkuutta. (Leppänen ja Haaga 2015)

Nykyaikaisissa biotuotetehtaissa mustalipeän kuiva-ainepitoisuutta on lähdetty kasvattamaan, jotta soodakattilasta syntyviä rikkipäästöjä saataisiin laskettua. Tästä kuitenkin seuraa, että soodakattilan polttolämpötilaa täytyy nostaa. Korkeammasta polttolämpötilasta taas seuraa NO_x -päästöjen kasvu. (Aluehallintovirasto 2015)

Useilla sulfaattisellutehtailla halutaan kasvattaa sellun tuotantoa, mutta soodakattila toimii pullonkaulana. Soodakattilan lämmönsiirtokapasiteetti ei riitä tuotannon myötä kasvavan mustalipeän polttamiseen. Tähän on mahdollista vaikuttaa joko kasvattamalla soodakattilan lämmönsiirtokapasiteettia, tai sen lämpökuorman pienentämisellä. Lämpökuormasta noin 60 prosenttia johtuu mustalipeän sisältämästä ligniinistä. Näin ligniinin talteenotolla voidaan kasvattaa sellutehtaan tuotantoa. (KnowPulp 2001)

3.2 Talteen otettavat yhdisteet

Selluntuotannossa syntyy useita eri kemikaaleja. Useita näitä kemikaaleja otetaan talteen, jotta käytettävä raaka-aine hyödynnetään mahdollisimman hyvin. Sellunkeitosta otetaan sivuvirtana talteen ligniiniä. Mustalipeän sisältämän ligniinin vähentäminen 25 prosentilla vähentää soodakattilan lämpökuormaa, ja näin selluntuotantoa on mahdollista kasvattaa 20–25 prosentilla. Erotetulle ligniinille on useita käyttökohteita. Sitä voidaan esimerkiksi käyttää meesauunin polttoaineena, jolloin korvataan fossiilisia polttoaineita. Ligniiniä voidaan myös myydä tehtaan ulkopuolelle käytettäväksi poltto- tai raaka-

aineena. Erotettua ligniiniä voidaan käyttää myös fenolin ja fenolihartsin valmistukseen, sekä hiilikuidun raaka-aineena. (KnowPulp 2001)

Toinen lähes aina talteen otettava rinnakkaistuote on mäntyöljy. Mäntyöljy on peräisin puun pihkasta. Sulfaattikeiton aikana rasvat ja hartsihapot saippuoituvat, ja liukenevat keittonesteeseen. Haihduttamalla saippuat erottuvat mustalipeän pinnalle, josta raakasuopa voidaan ottaa talteen. Kun raakasuopa hapotetaan, syntyy raakamäntyöljyä. Sellutehtaat myyvät tuottamansa raakamäntyöljyn eteenpäin. (KnowPulp 2001)

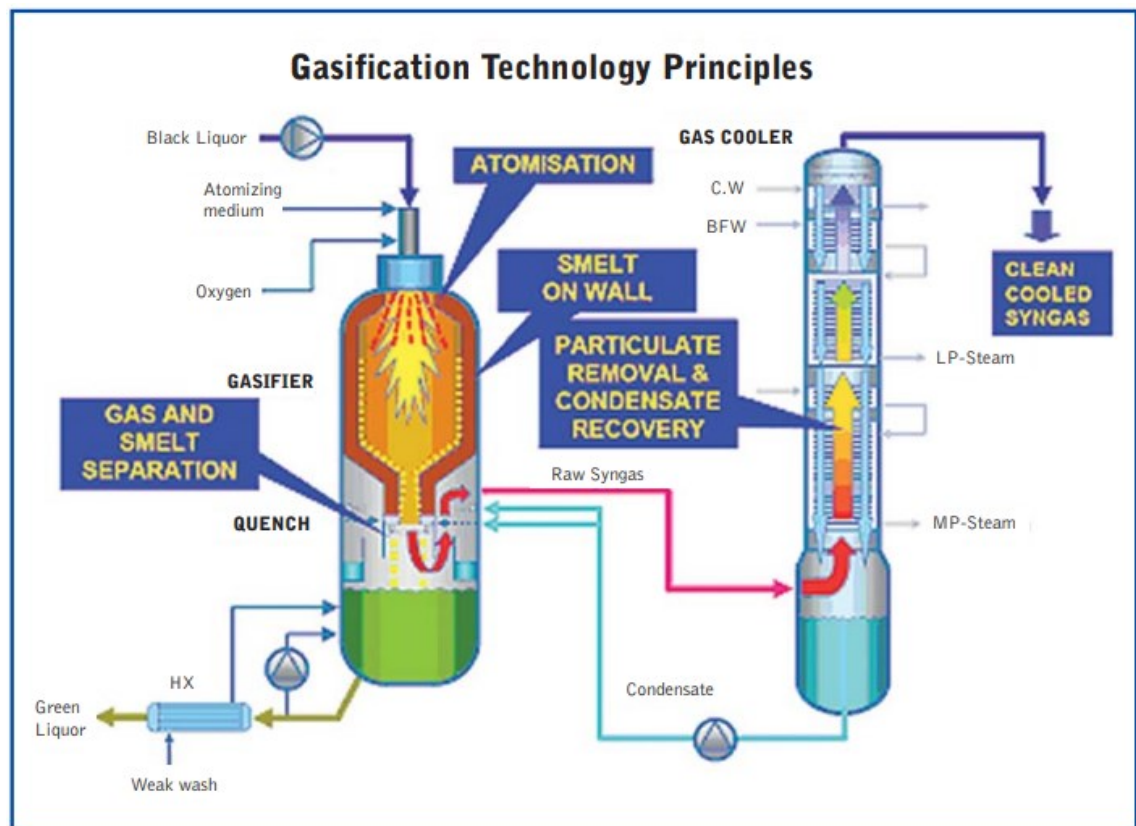
Keitossa saadaan puusta talteen myös tärpättiä. Puun pihka sisältää helposti haihtuvia aineita, joita kutsutaan terpeeneiksi. Terpeenit haihtuvat hakkeesta sen höyrytyksen aikana, sekä keiton alkuvaiheessa. Nämä höyryt johdetaan kuumalipeäakkuihin, joissa terpeenit kerätään talteen. Terpeenien lauhdutuksessa syntyy raakatärpättiä. Raakatärpätti kuljetetaan sellutehtaalta jatkojalostukseen. Tärpättiä käytetään maalien liuottimena sekä ohenteena. Sitä voidaan käyttää myös kotitalouksissa puhdistusaineena. Nämä kolme tuotetta ovat vakiintuneet yhdisteiksi, jotka otetaan yleensä talteen. (KnowPulp 2001)

4 MUSTALIPEÄN MUUT KÄYTTÖMAHDOLLISUUDET

4.1 Mustalipeän kaasutus

Mustalipeästä saatavaa arvoa pystyttäisiin parantamaan vaihtoehtoisilla menetelmillä. Esimerkiksi mustalipeän kaasutus on yksi mahdollisuus. Sitä alettiin kehittämään 1960-luvulla, ja on käynyt läpi suuren kehityskaaren. Mustalipeän kaasutuksella olisi mahdollista tuottaa energiaa, kemikaaleja, polttoaineita sekä synteesikaasuja. Mustalipeän kaasutuksesta syntyville tuotteille on keksitty useita erilaisia hyödyntämistapoja. Black Liquor Gasification-tekniologian yhdistämisellä kombivoimalaitokseen olisi mahdollista tuottaa huomattavasti enemmän sähköä kuin nykyään käytössä olevilla laitteilla. Sähköä voitaisiin tuottaa ylimäärin, ja näin viedä sitä kaupunkien käyttöön. (Bajpai 2018, s. 453–464)

BLG-prosessissa soodakattila korvataan kaasutuslaitoksella (Kuva 1). BLG-prosessin ensimmäisessä vaiheessa vahvamustalipeää kuivatislataan eli pyrolysoidaan paineistetussa reaktorissa epäorgaaniseen faasiin sekä kaasufaasiin korkeassa lämpötilassa. Mustalipeän kaasutuksessa on tutkittu pääasiassa kahta erityyppistä prosessia. ”Matalan lämpötilan kaasutusta”, sekä ”korkean lämpötilan kaasutusta”. Matalan lämpötilan kaasutuksessa lämpötila vaihtelee 600 ja 850 celsiusasteen välillä. Tässä lämpötilassa epäorgaaniset aineet kuten natriumkarbonaatti ovat sulamispisteidensä alapuolella, toisin kuin korkean lämpötilan kaasutuksessa. (Alén 2015, s. 113–118). Korkean lämpötilan kaasutuksessa lämpötila on noin 900–1000 °C. Tällöin syntyy sekoitus sulaa epäorgaanista ainesta. (Alén 2015, s. 113–118). Korkean lämpötilan kaasutuksessa sula sekä kaasu etenevät kaasuttimen alla sijaitsevaan sammuttimeen, jossa niiden lämpötilat laskevat. Sula aines tippuu sammuttimen alaosaan, jossa se liukenee viherlipeäksi ja keittokemikaalit voidaan kierrättää. Matalan lämpötilan kaasutuksessa epäorgaaniset yhdisteet poistuvat kaasuttimesta kiinteinä. (Kansainvälinen energiajärjestö 2007)



Kuva 1. Mustalipeän kaasutuslaitoksen kaasutin (Kansainvälinen energiajärjestö 2007).

Whittyn (1997, s. 16–18) mukaan kaasutus tapahtuu kolmessa eri vaiheessa. Nämä vaiheet ovat kuivuminen, pyrolyysi ja kaasuuntuminen. Ensimmäinen vaihe eli kuivuminen alkaa, kun mustalipeäpisara lisätään kuumaan ympäristöön. Kuivuminen on yksinkertaisesti veden haihtumista mustalipeäpisarasta. Tämä vaihe on riippuvainen lämmönsiirrosta, eli kuinka nopeasti lämpö voidaan johtaa pisaraan. Kuivumisaika pienenee nostettaessa lämpötilaa sekä pisaran kokoa pienennettäessä. Yleensä mustalipeäpisara kuivuu noin sekunnissa. Kuivumisen aikana mustalipeä pisara laajenee, eli kuivan pisaran halkaisija on noin 1,5-kertainen alkuperäiseen. (Whitty 1997, s. 16–18)

Pyrolyysissä mustalipeän orgaaniset aineet hajoavat ja muodostavat useita kaasuja, kuten hiilidioksidia, hiilimonoksidia, vetyä sekä metaania. Tästä jää jäljelle koksi, joka sisältää haihtumattomat orgaaniset aineet sekä suuren osan epäorgaanisista aineista. Tässä vaiheessa tapahtuu myös laajenemista, ja jäljelle jäävän koksen tilavuus voi olla jopa 30-kertainen alkuperäiseen pisaraan verrattuna. Pyrolyysi voidaan jakaa hitaaseen sekä

nopeaan pyrolyysiin. Nopea pyrolyysi kestää yleensä alle sekunnin, vaikka tähän vaikuttaakin lämpötila sekä mustalipeäpisan suuruus. (Whitty 1997, s. 16–18)

Viimeinen vaihe on kaasutus, jossa kaasufaasin aineet reagoivat koksen orgaanisten yhdisteiden kanssa, muuttaen ne kaasuksi. Koksen kaasuunnuttaminen on endoterminen prosessi, ja on hyvin riippuvainen lämpötilasta. Matalissa lämpötiloissa, eli alle 900 °C lämpötiloissa kaasutuksen nopeus riippuu kaasutusreaktioiden reaktionopeuksista. Lämpötilan noustessa yli 1100 °C kaasujen kulkeutumisnopeus partikkelin sisään ja siitä pois määrittävät kaasuuntumisen nopeuden. Koksista jää jäljelle tämän vaiheen jälkeen vain sula epäorgaaninen aines. (Whitty 1997, s. 17)

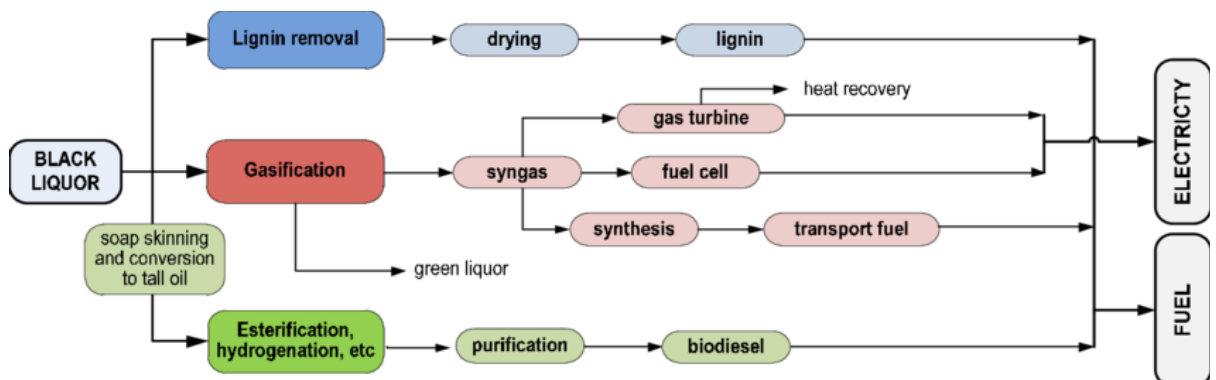
Kaasuttimesta poistuva kaasu puhdistetaan ja johdetaan eteenpäin. Kaasulle on kehitetty useita käyttötapoja. Black Liquor Gasification Combined Cycle eli BLGCC prosessissa synteesikaasua poltetaan ja näin pyöritetään sähköä tuottavaa kaasuturbiinia. Kaasuturbiinista poistuvasta kuumasta pakokaasusta otetaan lämpö talteen lämmönsiirtimellä tai lämmöntalteenottoyksiköllä. Tässä syntyvää korkeapaineista höyryä käytetään pyörittämään höyryturbiinia, josta saadaan lisää sähköntuotantoa. Tätä voimalaitosyhdistelmää kutsutaan myös kombivoimalaitokseksi. BLGCC prosessin avulla on mahdollista jopa kaksinkertaistaa tuotetun sähkön ja käytetyn lämpöenergian välinen suhde. (Kansainvälinen energiajärjestö 2007, Whitty 1997, s. 19)

Kombivoimalaitoksella on mahdollista saada parempia energiahyötysuhteita kuin tavallisella sellutehtaan höyryturbiinilla. Myös lämmölle saadaan parempi hyötysuhde. Esimerkiksi sähköntuotannossa voitaisiin päästä jopa kolminkertaisiin arvoihin verrattuna tavalliseen Tomlinson soodakattilaan. (Davidsdottir 2004, s. 736)

BLGCC prosessissa syntyvästä epäorgaanisesta sulasta saadaan otettua talteen keitossa käytettäviä kemikaaleja samaan tapaan entä tavallisella sellutehtaalla. Sulasta saadaan erotettua myös suuri määrä rikkiä. Tästä syntyy mahdollisuus tuottaa sulfiditeetiltään vaihtelevia keittokemikaaleja. Tämä on houkuttelevaa taloudellista näkökulmasta, sillä näillä keittokemikaaleilla voitaisiin optimoida sulfaattimenetelmää. Esimerkiksi useita eri valkolipeävirtoja saataisiin tuotettua, joissa sulfiditeetti vaihtelee. Rikkivetykaasusta saataisiin erotettua rikkiä, jota voitaisiin sekoittaa keittokemikaalien sekaan.

Epäorgaanisesta sulasta voidaan tuottaa viherlipeää, joka voidaan kaustisoida tavalliseen tapaan valkolipeäksi.

Toinen synteetikaasun käyttötapa on Black Liquor Gasification with Motor Fuels production eli BLGMF (Kuva 2). Tässä prosessissa tuotetaan polttoaineina käytettävää metanolia tai dimetyylieetteriä. BLGMF prosessissa mustalipeä kaasutetaan hapen kanssa, jolloin muodostuu synteetikaasua sekä sivutuotteena sulaa ainesta. Sula aines voidaan liuottaa samalla tavalla viherlipeäksi, mutta synteetikaasu jäähdytetään ja johdetaan puhdistukseen. Synteetikaasusta erotetaan vettä sekä rikkivetyä. Puhdas synteetikaasu tislataan ja näin saadaan tuotettua puhdasta tuotetta. Tuote voi olla joko metanolia tai dimetyylieetteriä. Tällä teknologialla voidaan saavuttaa lähes kaksinkertainen energiatehokkuus perinteiseen soodakattilaan verrattuna. Metanolin tai dimetyylieetterin suurella tuotantomäärällä on potentiaali korvata fossiiliset polttoaineet. (Berntsson 2008)



Kuva 2. Mustalipeän vaihtoehtoisia käyttötapoja (Hamaguchi et al. 2012)

Tyypillisissä soodakattiloissa lähes kaikki emäksiset ja rikkiä sisältävät kemialliset yhdisteet poistuvat natriumsulfidina ja natriumkarbonaattina. Kaasutuslaitoksissa rikkiyhdisteet erottuvat kaasufaasiin, ja emäksiset yhdisteet sulafaasiin. Tämän tarkan erotuksen takia, on mahdollista käyttää prosesseja, joista saadaan enemmän sellua samasta määrästä puuta. (Bajpai 2016, s. 224–226)

Ruotsalainen yritys Chemrec kehitti BLG-teknologiaa käyttävän laitoksen vuonna 2005. Piteassa sijaitseva mustalipeän kaasutuslaitos toimi vuoteen 2016 saakka. Laitos sai

Ruotsin Energiavirastolta (Swedish Energy Agency) yli 100 miljoonan Ruotsin kruunun lahjoituksen toiminnan tukemiseen. Laitos suljettiin, koska SEA:n mukaan teknologia on kehittynyt niin paljon, että suuret yritykset voisivat alkaa tukemaan toimintaa. Suuria yrityksiä ei ole lähtenyt BLG-teknologian kehittämiseen mukaan biopolttoaineiden epävarman poliittisen tilanteen vuoksi. Vuonna 2016 julkaistussa artikkelissa sanotaan, että kun biopolttoaineiden verotuksesta ja muista ehdoista sovitaan, BLG-teknologia lähtee todennäköisesti kaupallistumaan. (Abrahamson 2016)

4.2 Mustalipeän hydroterminen nesteyttäminen

Mustalipeän hydroterminen nesteyttäminen on toinen tulevaisuuden tapa käsitellä mustalipeää paremman käyttöarvon saamiseksi. Hydroterminen nesteyttäminen eli HTL-prosessi muuttaa biomassan nestemäiseksi bioöljyksi reaktorissa, joka toimii korkeassa lämpötilassa ja paineessa. HTL jäljittelee luonnollista mekanismia, miten raakaöljyä syntyy syvällä maaperässä miljoonien vuosien tuloksena. HTL-prosessointi on vetovoimainen myös koska siinä voidaan prosessoida märkää biomassaa. Koska biomassaa ei tarvitse kuivata, säästytään huomattavissa energiakuluissa. Alikriittinen vesi toimii reaktiossa reagenssina sekä katalyyttinä. Ong et al. (2018) tutkimuksen mukaan, mustalipeän hydrotermisellä nesteyttämisellä on suuri potentiaali nousta taloudellisesti kannattavaksi prosessiksi. (Lappalainen et al. 2020)

HTL-prosessin ensimmäisessä vaiheessa puu jauhetaan noin 2–4 millimetrin kokoiseksi biomassaksi. Biomassa pumpataan reaktoriin. Pienen partikkelikoon ansiosta syntyvät kemikaalit pääsevät hyvin reagoimaan biomassan kanssa. Reaktori paineistetaan, ja lämmitetään reaktiolämpötilaan, joka on noin 350 °C. Reaktorin paine voi vaihdella 2 MPa:n ja 10 MPa:n välillä. Seuraavaksi reaktoriin lisätään laihamustalipeä. Reaktiossa vesi toimii reagenssina sekä katalyyttinä. Veden ominaisuudet muuttuvat merkittävästi kriittisen pisteen lähellä. Ylikriittisessä pisteessä mustalipeän poolittomat ligniiniyhdisteet liukenevat veteen. Tästä syystä vesi on erinomainen väliaine märän biomassan muuttamiseksi arvokkaiksi bioöljyksi. Varsinkin alikriittisen sekä ylikriittisen veden ominaisuudet liuottaa joko poolittomia orgaanisia yhdisteitä, tai suosia ionisia tai radikaaleja reaktioita lämpötilaa ja painetta säätämällä, tekevät siitä hyvän vaihtoehdon

mustalipeän tehokkaaseen käsittelyyn. Lukuisten kemiallisten reaktioiden tapahtuessa syntyy bioöljyä, hiilivetyjä, alkoholeja, vettä, kaasua, sekä kiinteitä jäännösyhdisteitä. (Ong et al. 2018, Lappalainen et al. 2020)

HTL-prosessin päätuote on bioöljy. Bioöljyä voidaan jatkojalostaa poistamalla siitä happea ja tyydyttämällä kaksoissidoksia, jolloin siitä tulee tavanomaisten hiilivetypolttoaineiden tapaisia polttoaineita. Happi poistetaan vetykäsittelyllä, joka on hyvin tunnettu prosessi sen laajasta käytöstä öljyjalostamoilla. Vetykäsittelyssä bioöljy erotetaan typen avulla kaasufaasiin sekä kahteen nestefaasiin. Nestefaasit ovat hiilivetyöljy sekä vesi. Öljyn saanti riippuu useista tekijöistä, kuten katalyytistä, reaktorin rakenteesta, sekä vetykäsittelyn olosuhteista. Bioöljyn vetykäsittelyssä voidaan käyttää samoja katalyyttejä kuin öljyjalostamoilla käytetään. Mustalipeästä valmistetulla bioöljyllä on usein korkeammat pitoisuudet rikkiä sekä typpeä verrattuna muilla tavoilla valmistettuihin bioöljyihin. Nämä saadaan poistettua samassa hapenpoistoprosessissa. Stabilisoitu ja niukkahappinen bioöljy voidaan jakaa bensiiniin, dieselöljyyn sekä raskaaseen hiilivetyfraktioon. Tätä hiilivetyfraktioita voidaan käyttää soodakattilassa polttoaineena. (Ong et al. 2018)

Kaasuttamiseen ja pyrolyysiin verrattaessa, HTL-prosessi on teknisesti yksinkertaisempi tapa muuttaa biomassaa polttoaineiksi. Pyrolyysiöljyihin verrattuna HTL-bioöljy on vähemmän syövyttävää. HTL-bioöljyllä on myös paljon suurempi lämpöarvo, noin 30–36 MJ/kg verrattuna pyrolyysiöljyjen 15–22 MJ/kg. HTL-prosessoinnissa on myös etuna suolojen tehokas erottaminen. Mustalipeä sisältää suuren määrän korrodoivia suoloja, ja nämä suolat voivat aiheuttaa putkien tukoksia ja prosessilaitteiden likaantumista. Tästä syystä suolasuotimen asentamista HTL-prosessiin on tutkittu. (Lappalainen et al. 2020, Ong et al. 2020)

Mustalipeän HTL-prosessointi on tällä hetkellä suuren tieteellisen sekä kaupallisen tutkimuksen alaisena. Useat yhtiöt ovat osoittaneet kiinnostuksena ja esittäneet omia ratkaisujaan prosessin käyttämiseen, kuten Licella sekä RenFuel. Licellan Cat-HTR-teknologia käyttää katalyyttistä hydrotermistä reaktoria useiden erilaisten biomassojen konvertoimiseen. Tässä teknologiassa myös mustalipeän käyttäminen on mahdollista. Cat-HTR-reaktorissa biomassaa käsitellään 25 minuuttia noin 603–628 K lämpötilassa ja

23,5–25 MPa paineessa. Licella sekä kanadalainen selluyhtiö Canfor Pulp ovat julkaisseet suunnitelman rakentaa tehtaan, joka tuottaisi 500 000 barreliä bioöljyä vuodessa. Tämä Cat-HTR-teknologiaa hyödyntävä tehdas rakennetaan jo olemassaolevan sellutehtaan yhteyteen, ja se tulee käyttämään sellutehtaan mustalipeää bioöljyn tuottamiseen. RenFuel tuottaa LIGNOL öljyä mustalipeästä. LIGNOL öljyä pystytään jalostamaan biobensiiniksi sekä biodieseliksi tavanomaisessa jalostamossa, jonka jälkeen polttoaine sekoitetaan fossiilisten polttoaineiden kanssa. RenFuelin teknologia perustuu useaan pieneen yksikköprosessiin, kuten hapokatalyytin hydrolyysi, hydraus ja deoxygenaatio, sekä ligniinin hajottaminen monomeereiksi. (Lappalainen et al. 2020)

Vaikka useita tutkimuksia on tehty erilaisten biomassojen hydrotermisestä nesteyttämisestä, mustalipeän HTL-prosessin kannattavuudesta ei ole tehty perinpohjaista tutkimusta. Mustalipeä on monimutkainen yhdiste, ja tästä syystä se sopii hyvin HTL-prosessointiin. Mustalipeän orgaaninen aines toimii hydrotermisessä nesteyttämisessä raaka-aineena prosessille. Toisaalta epäorgaaninen aines toimii orgaanista ainetta syövyttävänä katalyysaattorina.

BL2F on huhtikuussa 2020 käynnistetty projekti, jossa Tampereen yliopisto aikoo integroida HTL-prosessin sellutehtaalle. Projektissa on mukana kahdeksan maata, sekä useita yrityksiä. Projektin tavoitteena on luoda polttoainetta ilmailun sekä laivakuljetuksen käyttöön ympäristöystävällisesti mustalipeän hydrotermisellä nesteyttämisellä. BL2F projektin tuottama polttoaine tulee olemaan biomassasta valmistettu, ja välittömästi käyttövalmis tuote. (Joronen 2020)

4.3 Muita mustalipeän käyttötapoja

On myös tutkittu monia muita mustalipeän käsittelytapoja. Esimerkiksi Egyptissä on tutkittu mustalipeän käyttöä sementin seassa työstettävyyden parantajana sekä kovettumisen hidastajana. Tutkimuksen tuloksena havaittiin, että oikeanlainen mustalipeä parantaa sementin laatua. Tämä voi olla varsin hyödyllistä tapauksissa, jossa mustalipeälle ei ole tehokasta käyttötapaa. Egyptissä Ratkan sellutehtaalla tuotettiin vuonna 2011 1,8 miljoonaa kuutiota mustalipeää päivässä. Tätä riisin oljesta valmistettua

mustalipeää ei pystytty jatkojalostamaan sen korkean silikapitoisuuden sekä matalan lämpöarvon vuoksi. Tästä mustalipeästä silikan poistaminen ja soodakattilassa ligniinin polttaminen olisi epätaloudellinen prosessi, joten tämä suuri määrä laskettiin mereen. Tästä syystä Egyptin kaltaisissa maissa on järkevää käyttää mustalipeä esimerkiksi sementin ominaisuuksien parantajana. (El-Mekkawi et al. 2011)

Mustalipeästä on mahdollista erottaa ligniiniä kalvosuodatusprosessilla, jolloin ligniiniä voidaan jatkojalostaa bioöljyksi. SunCarbon niminen yhtiö käyttää kalvosuodatusprosessia erottaakseen ligniinin mustalipeän muista kevytkomponenteista. Ligniiniä käsitellään alikriittisen veden olosuhteissa. Välituotteet käsitellään happojen sekä liuottimien avulla, epäpuhtauksien kuten tuhkan poistamiseksi. Tuotteena syntyy bioöljyä, joka kuljetetaan biojalostamolle. Tämä kalvosuodatusprosessi on esitetty SP Energy Technology Centerillä Ruotsin Piteåssa, jossa se erotti 1,5 kg ligniiniä tunnissa. (Lappalainen et al. 2020)

5 MUSTALIPEÄN KÄYTTÖTAPOJEN ARVIOINTI

Mustalipeän hyödyntämiseen on kehitetty useita erilaisia käyttötapoja, ja osa niistä on paremmin toteutettavissa verrattuna muihin, riippuen useista tekijöistä. Mustalipeän vaihtoehtoisista käyttötavoista eniten tutkittuja ovat mustalipeän kaasutus sekä hydroterminen nesteyttäminen, jotka kumpikin ovat varteenotettavia vaihtoehtoja sekä talouden että ympäristön kannalta.

Yhteistä näille menetelmille on, että ne hyödyntävät jo olemassa olevaa infrastruktuuria. Jo käytössä olevien laitteiden ja virtojen hyödyntäminen on hyvin tärkeää uusien menetelmien käyttöönotossa, jotta ne olisivat kustannustehokkaita ja näin yritykset uskaltaisivat ryhtyä sijoittamaan niihin. Mustalipeän kaasutus sekä hydroterminen nesteyttäminen toimivat kumpikin sellutehtaan yhteydessä, hyödyntäen ja tuottaen nykyaikaisen sellutehtaan kemikaalikiertoa. Tärkeimmät huomioitavat kohdat tällaisessa integraatiossa ovat lämmönkäyttö, sekä keittokemikaalien kierrätys. Kummassakin menetelmässä mustalipeän syövyttävä laatu tuottaa ongelmia prosessisuunnittelussa. Materiaalit on valittava tarkkaan, jotta laitteet ja putket kestävät käyttöä. Kääntöpuolena on kuitenkin rakennusmateriaalien hinnat, jotka saattavat nousta paljon, koska niiltä vaaditaan hyvää korroosionkestoa.

BLGCC eli Black Liquor Gasification Combined Cycle:ssa oleva kombivoimalaitos tuottaa lämpöä ja energiaa sellutehtaan tarpeisiin. VTT:n tutkimuksen mukaan, kaasutukseen perustuvan voimalaitoksen on arvioitu maksavan noin 30 % enemmän kuin perinteisen soodakattilan, mutta sähköntuotantokustannukset jäisivät alhaisemmiksi. BLGCC:n lisääminen integroituun sellu- ja paperitehtaaseen jättäisi jälkeensä prosessilämmönvajauksen, jolloin kaasutusprosessin kannattavuus riippuisi myös puuttuvan lämmön tuottamisen edullisuudesta. (Helynen et al. 2002)

Mustalipeän kaasutuksesta saatavaa polttoainetta voidaan käyttää polttoaineena pyörittämään kaasuturbiinia. Petterssonin ja Harveyn (2012) tutkimuksessa käsiteltiin mustalipeän kaasutuksen asentamista kuvitteelliseen sellutehtaaseen. Kyseessä oleva sellutehdas tuottaa vuodessa 2000 tonnia ilmakuivattua sellua. Energiantarve

tämänkokoiselle sellutehtaalle on noin 90 megawattia. Tutkimuksen mukaan mustalipeän kaasutuksesta saatavalla kaasulla pyöritetty kaasuturbiini tuottaisi 138 MW sähköä. Tämä riittäisi hyvin kyseisen sellutehtaan energiantarpeisiin. Tämänkokoinen sellutehdas käyttää höyryä noin 19 gigajoulea kuivaa sellutonnin kohti. 19 gigajoulen kokonaisarvolla keskipaineista höyryä kuluu 173 tonnia tunnissa, ja matalapaineista höyryä 457 tonnia tunnissa. Mustalipeän kaasutuksesta syntyy keskipaineista höyryä 77 t/h ja matalapaineista höyryä 135 t/h. Prosessissa on siis höyryvajausta. Höyryvajauksen vuoksi syntyy lisäkustannuksia. Vajausta voitaisiin poistaa esimerkiksi polttamalla puun kuorta.

Tässä tutkimuksessa mustalipeästä saatavan synteetikaasun prosessointi moottoripolttoaineiksi oli taloudellisesti tehokkain tapa prosessoida mustalipeää. Moottoripolttoaineista saatava taloudellinen tuotto korvaa höyryvajaukseen investoitavan polttoaineen kustannuksen. BLGMF prosessi on siis taloudellisesta näkökulmasta paras mustalipeän käsittelytapa. (Pettersson & Harvey 2012)

Funkenbusch et al. (2019) suorittivat perusteellisen tutkimuksen mustalipeän hydrotermisen nesteyttämisen ekonomisesta kannattavuudesta. He sijoittivat tutkimuksensa isoon sellutehtaaseen, joka tuottaa 400 tonnia kuivaa ligniiniä päivässä. HTL-prosessin asentaminen maksaisi tämänkokoiseen sellutehtaaseen noin 114–125 miljoonaa dollaria. Tämänkaltaisella tehtaalla hydrotermisestä nesteyttämisestä saatavan biopolttoaineen tuottaminen kustantaa 0,41–0,44 dollaria/litra. Lisätuottoa saadaan fenoliyhdisteistä, jotka voidaan muuntaa BTEX yhdisteiksi, eli bentseeniksi, tolueneiksi, etyylibentseeniksi, sekä ksyleeniksi. Minimimyyntihinta mustalipeästä saatavalle biopolttoaineelle oli välillä 0,93–1,02 dollaria/litra. Tähän otettiin huomioon BTEX:n myyntihinta, joka oletettiin olevan 1 dollaria/litra. Jos biopolttoaineen myyntihinnan oletetaan olevan sama kuin dieselin, BTEX:n minimimyyntihinta täytyi olla 1,65–2,00 dollaria/litra. (Funkenbusch et al. 2019, Lappalainen et al. 2020)

Jotta nämä käyttötavat olisivat toteuttamiskelpoisia, polttoaineiden täytyy olla kilpailukykyisiä fossiilisten polttoaineiden kanssa. Vuosien 2014 ja 2018 välillä Brent-öljyn hinta vaihteli välillä 0,36 dollaria/litra ja 0,83 dollaria/litra. Huhtikuussa 2019 Brent-öljyn keskiarvohinta oli 0,61 dollaria/litra. Verrattaessa bioöljyn hintaa bensiinin hintaa

käytetään yksikköä LGE (per liter gasoline equivalent). Lappalainen et al. (2020) tutkimuksen mukaan, hydrotermisestä nesteyttämisestä saatavan bioöljyn minimimyyntihinta on välillä 0,82 dollaria/LGE ja 2,38 dollaria/LGE. Alhaisin minimimyyntihinta saatiin syötteellä, jossa käytettiin puuta ja glyserolia. Mustalipeän ja ligniinin yhdisteellä saatiin polttoainetta, jonka minimimyyntihinta oli välillä 0,93–1,02 dollaria/litra. Tästä näemme, että bioöljyn minimimyyntihinta on korkeampi entä fossiilisten polttoaineiden. Hydrotermisen nesteyttämisen tehokkuutta on parannettava, jotta siitä saataisiin taloudellisesti kannattava prosessi. Tässä on kuitenkin huomioitava, että fossiilisten polttoaineiden hinta tulee melko varmasti nousemaan, joten tästä prosessista voi tulla kannattava tulevaisuudessa.

Koska nykyaikaiset soodakattilat suorittavat niiltä vaaditun tehtävän sekä ympäristön, että talouden kannalta halutulla tasolla, ei suurilla metsäyhtiöillä ole suurta houkutinta investoimaan uuteen teknologiaan. Suuri osa soodakattiloista on kuitenkin vanhenemassa. Enemmistö Pohjois-Amerikan sekä Euroopan soodakattiloista on otettu käyttöön 1960-luvun lopulla tai 1970-luvun alussa. Tämän ikäisillä soodakattiloilla on noin 30–40 vuoden käyttöikä. 1980-luvun keskivaiheilla monien Tomlinson-soodakattiloiden käyttöikää pidennettiin uusimalla niiden rakenteita. Noin 10–20 vuoden sisällä, uudelleenrakennettujen soodakattiloiden ikä alkaa lähestyä pistettä, jolloin ne täytyy uusida. Tässä avautuu mahdollisuus ottaa käyttöön mustalipeän kaasutin soodakattilan tilalle. Mustalipeän kaasutuksen teknologia on kaupallistumisen kynnyksellä, joten suurilla yrityksillä on mahdollisuus tässä tilanteessa investoida hiilineutraalimpaan tapaan prosessoida mustalipeä. (Chain et al. 2006)

6 YHTEENVETO

Mustalipeä on sulfaattisellun keitossa syntyvä sivutuote, joka toimii polttoaineena Tomlinson soodakattilassa. Mustalipeän polttaminen soodakattilassa ei kuitenkaan ole erityisen energiatehokasta, joten mustalipeälle on tutkittu vaihtoehtoisia käyttötapoja. Varsinkin mustalipeän kaasutus sekä hydroterminen nesteyttäminen ovat energiatehokkaampia vaihtoehtoja. Mustalipeän kaasutus perustuu paineistettuun, ja korkeassa lämpötilassa toimivaan reaktoriin, jossa mustalipeä pyrolysoidaan orgaaniseen ja epäorgaaniseen faasiin. Kemiallisten reaktioiden seurauksena tästä syntyy kaasua, joka voidaan johtaa eteenpäin ja hyödyntää. Kaasun puhdistuksen jälkeen sillä voidaan tuottaa virtaa sellutehtaan toimintaan kombivoimalaitoksen avulla, tai siitä voidaan jatkojalostaa moottoripolttoaineita.

Mustalipeän hydroterminen nesteyttäminen on toinen hyvin lupaava mustalipeän käyttötapana. Hydrotermisessä nesteyttämisessä jäljitellään raakaöljyn luonnollista muodostumisprosessia. Korkeassa paineessa ja lämpötilassa biomassan ja laihamustalipeän seos reagoivat ylikriittisen veden kanssa, jolloin tuotteena syntyy bioöljyä. Tuotteena syntyvä bioöljy on mahdollista jakaa bensiiniin, dieselöljyyn sekä raskaaseen hiilivetyfraktioon. Tätä hiilivetyfraktioita voidaan käyttää soodakattilassa polttoaineena.

Mustalipeän vaihtoehtoisilla käyttötapoilla on vielä pitkä matka, jotta ne otettaisiin laajaan käyttöön. Soodakattilat suorittavat niiltä vaaditun tehtävän suhteellisen tehokkaasti, joten yritykset eivät ole valmiita investoimaan uuteen teknologiaan. Soodakattiloiden vanhentuessa tämä voi kuitenkin muuttua, kun yritysten täytyy alkaa uusimaan infrastruktuuriaan ja tällöin jokainen vaihtoehto tutkitaan tarkasti. Myös hiilivapaiden polttoaineiden valmistus on hyvin houkutteleva kehitysalue tulevaisuudessa. Vaikka mustalipeän erilaisilla käyttötapoilla pystyttäisiin tuottamaan tehokkaasti vihreitä polttoaineita, tuotantotavat pystyisivät vastaamaan vain pieneen osaan maailmanlaajuisesta kysynnästä. Siksi onkin tärkeää, että näiden menetelmien käyttöönoton ohella jatketaan ympäristöystävällisten polttoaineiden valmistuksen laajaa tutkimusta.

LÄHDELUETTELO

Abrahamson, H., 2016. Biobränsleanläggning läggs ner. NyTeknik. [verkkojulkaisu]. Saatavissa: <https://www.nyteknik.se/energi/biobransleanlaggning-laggs-ner-6542293>. [Viitattu 2020].

Alén, R., 2015. Industrial Biorefineries & White Biotechnology. 710 s. ISBN 978-0-444-63453-5. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444634535000033>.

Aluehallintovirasto, 2015. Biotuotetehdas päätös. [verkkojulkaisu]. S. 64. Saatavissa: <https://ylupa.avi.fi/fi-FI/asia/913520>.

Bajpai, P., 2016. Pulp and Paper Industry – Energy Conservation. 268 s. ISBN 978-0-12-803411-8. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128034118000111>.

Bajpai, P., 2018. Biermann's Handbook of Pulp and Paper – Volume 1: Raw Material and Pulp Making. 647 s. ISBN 978-0-12-814240-0. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128142400000185>.

Berntsson, T., 2008. System Aspects of Black Liquor Gasification. S. 9–13. Saatavissa: www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/957152.

Kansainvälinen energiajärjestö, 2007. Black Liquor Gasification. [verkkojulkaisu]. S. 5–6. Saatavissa: <https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/Black-Liquor-Gasification-summary-ja-conclusions1.pdf>. [Viitattu 2020].

Chain, F., Larson, E., Consonni, S., Katofsky, R., Campbell, M., Iisa, K., Frederick, W. J., 2006. A Cost-Benefit Assessment of Gasification-Based Biorefining in the Kraft Pulp ja Paper Industry. [verkkojulkaisu]. S. 121–122. Saatavissa: <https://www.osti.gov/servlets/purl/912520>.

Davidsdottir, B., 2004. Encyclopedia of Energy – Forest Products and Energy. 5376 s. New York: Elsevier. Saatavissa:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B012176480X003752>.

El-Mekkawi, S. A., Ismail, I. M., El-Attar, M. M., Fahmy, A. A., and Mohammed, S. S., 2011. Utilization of black liquor as concrete admixture and set retarder aid. Journal of Advanced Research, 2 (2), S. 163–169. Saatavissa:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2090123211000063>.

Funkenbusch, L. T., Mullins, M. E., Vamling, L., Belkhieri, T., Srettiwat, N., Winjobi, O., Shonnard, D. R., Rogers, T. N., 2019. Technoeconomic assessment of hydrothermal liquefaction oil from lignin with catalytic upgrading for renewable fuel and chemical production. WIREs – Energy and environment, 8 (1), e319, S. 1–11. Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/wene.319>.

Hamaguchi, M., Cardoso, M., Vakkilainen, E., 2012. Alternative Technologies for Biofuels Production in Kraft Pulp Mills – Potential ja Prospects. Energies, 5(7), S. 2301. Saatavissa: <https://www.mdpi.com/1996-1073/5/7/2288>.

Helynen, S., Flyktman, M., Mäkinen, T., Sipilä, K., Vesterinen, P., 2002. VTT Tiedotteita 2145 – Bioenergian mahdollisuudet kasvihuonepäästöjen vähentämisessä. Espoo: VTT. Saatavissa:

<https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/tiedotteet/2002/T2145.pdf>. [Viitattu 2020]

Joronen, T., 2020. Black Liquor to Fuel. [verkkojulkaisu]. Tampere: Tampereen yliopisto. Saatavissa: <http://www.bl2f.eu/>.

KnowPulp, 2001. Sellutekniikan ja automaation oppimisympäristö. [verkkojulkaisu]. Prowledge Oy, Helsinki. Saatavissa:

<http://www.knowpulp.com/extranet/suomi/kps/ui/knowpulp.htm>. [Viitattu 2020].

Lappalainen, J., Baudouin, D., Hornung, U., Schuler, J., Melin, K., Bjelić, S., Vogel, F., Konttinen, J., Joronen, T., 2020. Sub- Ja supercritical water liquefaction of kraft lignin and black liquor derived lignin. *Energies*, 13(13), S. 1–32. Saatavissa: <https://www.mdpi.com/1996-1073/13/13/3309>.

Leppänen, A., Haaga K., 2015. Soodakattilan käyttövarmuuden parantaminen tuhkhayhdisteiden käyttäytymistä mallintamalla. *Promaint*, 3, S. 25–27. Saatavissa: <https://promaintlehti.fi/Tuotantotehokkuuden-kehittaminen/Soodakattilan-kayttovarmuuden-parantaminen-tuhkhayhdisteiden-kayttaytymista-mallintamalla>.

Ong, B. H. Y., Walmsley, T. G., Atkins, M. J., Walmsley, M. R. W., 2018. *Journal of Cleaner Production*, 199, S. 737–750. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618322078>.

Ong, B. H. Y., Walmsley, T. G., Atkins, M. J., Walmsley, M. R. W., 2020. A kraft mill-integrated hydrothermal liquefaction process for liquid fuel co-production. *Processes*, 2020, 8(10), S. 1–23. Saatavissa: <https://www.mdpi.com/2227-9717/8/10/1216/htm>.

Pettersson, K., Harvey, S., 2012. Comparison of black liquor gasification with other pulping biorefinery concepts – Systems analysis of economic performance ja CO₂ emissions. *Energy*, 37 (1), S. 136–153. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544211006797>.

Whitty, K., 1997. Pyrolysis ja gasification behavior of black liquor under pressurized conditions. Turku: Turun yliopisto, 205 s. ISBN 952-12-0013-8. Saatavissa: <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/543729>.